

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑬ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3131688 A1

⑭ Int. Cl.  
B32B 17/04

AL

② Aktenzeichen:  
② Anmeldetag:  
④ Offenlegungstag

P 31 31 688.3  
11. 8. 81  
6. 5. 82

⑮ Unionspriorität ⑫ ⑬ ⑭  
22 08 80 US 180341

⑦ Anmelder  
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

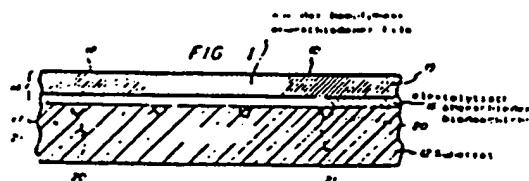
⑦ Vertreter  
Schuler, H. Dipl. Chem. Dr. rer. nat., Pat. Anw., 6000  
Frankfurt

⑦ Erfinder:  
Lifshin, Eric, Loudenville, N.Y., US; Carglioli, David Joseph,  
Schroder, Stephen Jan; Wong, Joe, Schenectady, N.Y.,  
US

DE 3131688 A1

① «Metallbeschichtete Lamine und Verfahren zu ihrer Herstellung»

Ein kupferbeschichtetes Laminat mit besonderer Brauchbarkeit bei der Herstellung von Platten für gedruckte Schaltungen aufgrund der extrem glatten und eigentlich nadellochfreien Oberfläche wird durch Abscheidung eines Kupferfilms aus der Dampfphase auf einer Siliciumdioxidschicht oder einem Aluminiumträgerblech galvanische Abscheidung einer Kupferschicht auf dem Film zur Bildung einer Folie, Binden der Folie an ein Substrat und schließlich Entfernen des Laminats aus Folie und Substrat von der Siliciumdioxid-überzogenen Trägerplatte hergestellt.  
(31 31 688)



3131038

Dr. rer. nat. Horst Schüler  
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 10. 8. 1981  
Kaiserstraße 41 Dr. Sb/Pr/We.  
Telefon (0611) 235555  
Telex: 04-16759 mapat d  
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.  
Bankkonto: 225/0389  
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.  
8715-RD-12428

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
Schenectady, N.Y./U.S.A.

Ansprüche

1. Metallkaschiertes Laminat aus einem Substrat (12) und einer an dem Substrat haftenden Metallfolie (14) mit einer elektrolytisch abgeschiedenen, in das Substrat eingebetteten Bindschicht (16) und einem aus der Dampfphase abgeschiedenen, über der Bindschicht liegenden, mit ihm integrierten Film (15) mit an einer freien Oberfläche verhältnismäßig kleiner durchschnittlicher Korngröße.
2. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens der Film im wesentlichen nadellochfrei ist.
3. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Seitenteil der Bindschicht im Kontakt mit dem Substrat knollige Unregelmäßigkeiten aufweist und das die Bindschicht berührende Substratmaterial in diese Unregelmäßigkeiten eingreifend ausgebildet ist, wodurch die Haftung zwischen dem Substrat und der Folie zumindest teilweise auf mechanischer Verriegelung beruht.

4. Laminat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Kupfer ist.

5. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Filmtell der Folie verhältnismäßig glatt ist und eine durchschnittliche Korngröße von etwa 50 nm (500 Å) hat.

6. Laminat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftung für Abschälfestigkeiten über 1,432 kg/cm (8 lbs/in) ausreicht.

7. Laminat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Oberfläche der Bindeschicht mit einer verhältnismäßig dünnen Schicht Messing überzogen ist.

8. Laminat aus einem Aluminiumblech, überzogen mit einem Trennmittel in Form einer Schicht von aus der Dampfphase abgeschiedenem SiO<sub>2</sub>.

9. Metallkaschiertes Laminat mit einem Träger, überzogen mit einem Trennmittel und einem an dem Trennmittel haftenden Metallfilm.

10. Kupferkaschiertes Laminat aus einem Trägerblech, überzogen auf wenigstens einer Seite mit einem Trennmittel und einem an diesem Mittel haftenden Kupferfilm, wobei der Film eine durchschnittliche Korngröße von etwa 50 nm (etwa 500 Å) in der einen, das Trennmittel berührenden Oberfläche hat.

11. Laminat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerblech Aluminium ist und der Kupferfilm auf dem Mittel durch Abscheidung aus der Dampfphase gebildet ist.

12. Laminat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß über dem Kupferfilm eine Kupferschicht ausgebildet ist.

13. Laminat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferschicht knollige Abscheidungen aufweist.

14. Laminat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferschicht galvanisch gebildet ist.

15. Laminat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer dendritisch ist.

16. Verfahren zum Kaschieren eines Substrats mit einer im wesentlichen nadellochfreien Metallfolie, gekennzeichnet durch

Überziehen eines Trägers oder einer Preßpfanne mit einem Trennmittel,

Bilden eines Metallfilms mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 50 nm (etwa 500 Å) auf dem Überzug,

elektrolytisches Behandeln des Films zur Bildung einer Folie zwecks erhöhter Haftung an einem Substrat,

Laminieren der Metallfolie mit einem Substrat zur Ausbildung einer verhältnismäßig starken Haftung zwischen der Metallfolie und dem Substrat und

Entfernen des mit Trennmittel überzogenen Trägers oder der Preßpfanne unter Zurücklassung der am Substrat haftenden Metallfolie.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Bilden zunächst die Dampfabcheidung eines Metallfilms auf einer überzogenen Preßpfanne umfaßt.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel unter Siliciumdioxid, Siliciumoxid und Natron-Kalk-Fensterglas ausgewählt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Kupfer verwendet wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferfolie ferner verhältnismäßig dünn galvanisch verzinkt wird, nachdem sie elektrolytisch behandelt und bevor sie laminiert wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger Aluminium verwendet wird und das Entfernen durch Abstreifen oder Abbeizen erfolgt.

GENERAL ELECTRIC COMPANY  
1 River Road  
Schenectady, N.Y./U.S.A.

---

Metallkaschierte Lamine und Verfahren zu ihrer Herstellung

---

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung kupferkaschierter Lamine, die zur Herstellung von Blättchen mit gedruckten Schaltungen brauchbar sind, insbesondere auf ein neues Verfahren zur Herstellung solcher Lamine und ein verbessertes Laminat, sowie neue Zwischenprodukte.

Kupferkaschiertes Laminat ist eines der bei der Herstellung von Plättchen mit gedruckten Schaltungen verwendeten Ausgangsmaterialien. Ein solches Laminat besteht aus einem Substrat mit einer fest daran haftenden Kupferfolie. Hersteller gedruckter Schaltungen bringen das gewünschte Schaltkreismuster in verschiedener Weise auf. Die üblichste Methode, als subtraktive Verarbeitung bekannt, umfaßt das Maskieren des gewünschten Musters durch einen Photoresist oder ein siebgedrucktes Maskierungs- oder Abdeckmaterial auf dem kupferkaschierten Laminat und das anschließende Entfernen des ungewünschten Kupfers durch Ätzen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Schaltmustern erfordert die Verwendung eines mit ultradünnem Kupfer kaschier-

ten Substrats. Das Maskieren erfolgt wie oben beschrieben. Doch wird das Kupfer in dem Bereich, in dem das Schaltmuster gewünscht wird, freigelegt. Dann wird galvanisch abgeschieden, wodurch die Dicke der Schaltungsleitung erhöht wird, worauf die Maskierung und das dünne Untergrund-Kupfer weggeätzt werden. Diese Lösung ist als halbadditive Methode bekannt.

Es ist natürlich wünschenswert, Plättchen mit gedruckten Schaltungen mit einer maximalen Anzahl an Schaltungsleitungen oder Leiterbahnen darauf herzustellen. Je mehr Leiterbahnen und folglich je mehr Komponenten auf einem einzelnen Plättchen untergebracht werden können, um so kompakter und wirtschaftlicher wird das Produkt. Einer der begrenzenden Faktoren jedoch bei der auf einem vorgegebenen Raum unterzubringenden Zahl der Leiterbahnen ist der Grad der Feinheit, mit der solche Leiterbahnen hergestellt werden können. Eine weitere Begrenzung ist der Grad der Genauigkeit, mit der die Leiterbahnen selbst und die Zwischenräume zwischen ihnen festgelegt werden können.

Dem Fachmann wird klar sein, daß es im Lichte der obigen Ausführungen und aus anderen Gründen wünschenswert ist, verhältnismäßig dünne Folien bei der Herstellung des Grundlaminats zu verwenden, das für die Herstellung von Druckschaltungsplättchen verwendet werden soll. Bei dem bei dickeren Folien angewandten subtraktiven Verfahren besteht eine größere Vergeudung an Kupfer, wenn die Untergrundfolie weggeätzt wird, wie oben beschrieben. Auch ergibt sich notwendigerweise ein gewisses Ausmaß an Kantenätzung der Leiterbahnen selbst, was die Menge an stromführendem Material verringert und die Oberflächenstruktur der Leiterbahnen verändert. Dies gibt offensichtlich Anlaß zu einer weiteren Begrenzung dafür, wie eng die Leiterbahnen voneinander auf Abstand gehalten werden können. Wenn die halbadditive Verarbeitung von mit dünner

Kupferfolie kaschierten Laminaten angewandt wird, werden diese Nachteile eindeutig minimal gehalten.

Folien für kupferkaschierte Lamine sind bisher überwiegend galvanisch hergestellt worden. Dieses Verfahren hat zahlreiche Vorteile, dazu gehört die Herstellungsgeschwindigkeit, Wirtschaftlichkeit und eine damit verbundene sehr vollständig entwickelte Technologie. Mit dem galvanischen Abscheidungsverfahren jedoch sind bestimmte Beschränkungen von Natur aus verbunden, wenn diese Technologie auf die Herstellung ultradünner Kupferfolien ausgedehnt wird. Zum einen ist es sehr schwierig, Folien mit weniger als 16  $\mu$ m Dicke herzustellen, die frei von Nadellöchern sind. Die in dünneren galvanisch abgeschiedenen Folien auftretenden Nadellöcher rühren nach diesseitiger Ansicht von dem Vorhandensein von Verunreinigungen oder Defekten in statistischer Verteilung auf der Oberfläche der Elektrode her, auf der die Abscheidung erfolgt, oder sind eine Folge des Einschlusses von Verunreinigungen, wie dies zu galvanischen Verfahren gehört. Diese Verunreinigungen verhindern somit die galvanische Abscheidung an diesen Stellen, was zu Nadellöchern führt, die sich nur dann schließen, wenn eine bestimmte Dicke erreicht wird.

Weitere Grenzen des galvanischen Abscheidungsverfahrens beruhen auf der verhältnismäßig großen durchschnittlichen Korngröße in so hergestellten Filmen oder Folien. Bei ultradünnen Filmen oder Folien, insbesondere solchen in den dünnsten Bereichen, beginnt sich die Durchschnittstiefe der Korngrenzen der Dicke der Filme selbst zu nähern. Da sich manche organische Verunreinigungen im allgemeinen an Stellen in den Korngrenzen ansammeln, ergibt sich eine mögliche Schwächung solcher Filme oder Folien an diesen Punkten.

Es wurde nun gefunden, daß die obigen, mit der Herstellung von Kupferfolien allein durch galvanische Abscheidung verbundenen Nachteile durch das erfindungsgemäße neue Verfahren überwunden



werden können. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Verwendung ultradünner Folien möglich. Auch zeigt das erfindungsgemäß hergestellte kupferkaschierte Laminat eine extrem glatte und offenbar nadellochfreie Oberfläche für die anschließende galvanische Abscheidung von Leiterbahnen. Aufgrund der ungewöhnlich hohen Qualität und der mängelfreien Natur dieser Oberfläche ist die durch halbadditive Verarbeitung hergestellte Gesamtschaltung in ihrer Konturenschärfe gegenüber dem bisher möglichen Überlegen. Da die Folie dünner sein kann, ist das zum Entfernen des Untergrund-Kupfers erforderliche Ausmaß des Ätzens geringer, was die mit dem Verfahren, wie oben angegeben, verbundenen Nachteile verringert. Das Ergebnis dieser Vorteile ist, daß das Laminat und die daraus hergestellten Druckschaltungs- oder Leiterplatten wirtschaftlicher hergestellt werden können, was für den Verbraucher eine Kostensenkung mit sich bringt. Es sollte jedoch bemerkt werden, daß das erfindungsgemäße Verfahren und Produkt Vorteile gegenüber ihren schon bestehenden Gegenständen selbst bei Anwendung dicker Folien haben. Somit ist die Erfindung nicht streng auf die Herstellung und Verwendung von Laminaten mit ultradünnen Folien beschränkt.

Nachfolgend seien einige in der vorliegenden Beschreibung und in den Ansprüchen verwendete Begriffe näher erläutert:

"Träger" umfaßt Aluminiumblech von solcher Dicke, daß es durch eine Fertigungsstraße geführt und zur Lagerung oder zum Versand aufgerollt werden kann, und umfaßt auch ein solches Blech- oder Bahnmaterial anderer Metalle sowie aus Kunststoffen, wie die unter der Handelsbezeichnung MYLAR und KAPTON vertriebenen Produkte (der duPont) und andere organische polymere Materialien ähnlicher Flexibilität, die die erfindungsgemäß beteiligten Verarbeitungstemperaturen aushalten und bei der Temperatur der Abscheidung des Kupferfilms die Festigkeit und die Eigenschaften der Inertheit und Bindefähigkeit an Trennmittelüberzüge besitzen, die für die Haftung eines Über-

zugs nötig sind, wenn kupferkaschierte Lamine von den Trägerplatten entfernt werden.

Mit dem Begriff "Trennmittel" sind Oxide gemeint, in denen das Diffusionsvermögen von Kupferatomen unter den Zeit- und Temperaturbedingungen von etwa 1 bar (1 at) bei 175 °C vernachlässigbar ist. Ferner sind dies Materialien, die an Kupfer oder einem anderen darauf als Film abgeschiedenen Metall nicht so stark gebunden sind wie an das Aluminium oder andere Trägerbahnmaterial und ferner dazu dienen, eine wechselseitige Diffusion und auch eine Reaktion zwischen dem Kupferfilm und dem Aluminiumblech oder einem anderen Träger unter den Produktions- oder Verwendungsbedingungen zu verhindern.

"Ultradünn" bezeichnet Dicken unter etwa 16 µm.

"Film" und "Folie" bedeutet in diesem Zusammenhang einen ultradünnen, aus der Dampfphase abgeschiedenen Überzug bzw. die Kombination eines solchen Überzugs und einer elektrolytisch abgeschiedenen Bindschicht, die gewöhnlich etwas dicker ist als der Film, aber aus dem gleichen Material, vorzugsweise Kupfer.

"Abscheidung aus der Dampfphase" bedeutet Zerstäuben, physikalisches Verdampfen (z.B. durch einen Elektronenstrahl, induktiv und/oder durch Widerstandsverdampfung), chemische Dampfabcheidung und Ionenplattierung.

"Substrat", wie hier verwendet, bedeutet den Teil des kupferkaschierten Laminats oder anderen erfindungsgemäßen Erzeugnisses, der als physikalischer Träger für den Metallfilm oder die Metallfolie dient und in geeigneter Weise ein Glas/Epoxy-Körper in Form eines Kunststoffimprägnats zur Härtung in Kontakt mit Kupfer oder einer anderen Metallfolie ist. Zu weiteren für diesen Zweck brauchbaren Materialien gehören,

ohne hierauf beschränkt zu sein, solche, die im Handel als "phenolische Papierharze" sind, und Papierbahnerzeugnisse, imprägniert mit einem härtbaren Harz, darstellen, um eine Haftbindung zwischen dem Substrat und der Metallfolie oder dem Laminat auszubilden.

Kurz zusammengefaßt umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren die Abscheidung eines Films eines Metalls, vorzugsweise von Kupfer, auf einem Träger, wie einem Aluminiumblech, aus der Dampfphase, so daß eine verhältnismäßig schwach-haftende Bindung entsteht. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine starke Haftung zwischen dem Film und dem Aluminiumträgerblech durch Überziehen des Bleches mit Siliciumdioxid oder einer anderen für diesen Zweck geeigneten Substanz vermieden. Die Dicke des Überzugs kann z.B. nur 20 bis 60 nm (200 bis 600 Å) betragen und kann viel dicker sein, bis zu dem Punkt, wo die physikalische Integrität des Überzugs nicht ausreicht, dem Abstreifen oder der sonstigen Folienabtrennung, wie hier beschrieben, zu widerstehen. Nach der Herstellung des Films auf dem Trägerblech erfährt die freie Oberfläche des aus der Dampfphase abgeschiedenen Films eine elektrolytische Behandlung zur Ausbildung der Bindschicht, um die Folie für das letztendliche Laminieren mit einem geeigneten Substrat, wie Glas/Epoxy, zu vervollständigen. Sodann wird die freie Oberfläche der fertigen Folie gegen das gewünschte Substrat bei geeignet erhöhten Temperaturen gepreßt, um das gewünschte Laminieren durch Einbetten der Bindschicht in das Substrat vorzunehmen. Nach dem Laminieren kann das Trägerblech an seinem Platz gelassen werden, um als Schutzabdeckung zu dienen. Zu einem späteren Zeitpunkt kann das Trägerblech abgestreift oder entfernt werden, wobei der Überzug des Trennmittels mitgenommen wird und die Kupferfolie mit der aus der Dampfphase abgeschiedenen Oberfläche frei zurückbleibt. Da diese Oberfläche durch Abscheidung aus der Dampfphase gebildet wurde, hat sie eine durchschnittliche Korngröße in der Größenordnung von 50 nm (500 Å) oder

weniger, was um einen Faktor von etwa 20 kleiner ist als die Korngröße bei elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer.

Bei einem ähnlichen Vorgehen werden der Überzug des Trennmittels und Kupferfolie auf eine steife, flache, glatte Metalloberfläche aufgebracht, z.B. eine Preßpfanne aus rostfreiem Stahl.

Ebenso kurz zusammengefaßt weist ein erfindungsgemäß metallkaschiertes Laminat ein Substrat und eine daran haftende Metallfolie auf, wobei die Folie eine in das Substrat eingebettete, elektrolytisch abgeschiedene Bindschicht und weiterhin einen aus der Dampfphase abgeschiedenen, darüber liegenden und mit der Bindschicht integrierten Film aufweist und eine freie Oberfläche verhältnismäßig geringer Korngröße für das Laminat bietet.

Ebenso weist ein weiteres erfindungsgemäßes Erzeugnis ein mit einem Trennmittel, das vorzugsweise die Form einer Schicht von aus der Dampfphase abgeschiedenem Siliciumdioxid annimmt, überzogenes Trägerblech auf.

Wieder ein anderes dieser neuen Erzeugnisse ist, breit und allgemein definiert, ein kupferkaschiertes Laminat aus einem Trägerblech, überzogen mit einem Trennmittel, das von einem Kupferfilm bedeckt ist und an ihm hängt, wobei der Kupferfilm eine durchschnittliche Korngröße von etwa 50 nm (etwa 500 Å) in seiner mit dem Trennmittel in Berührung stehenden Oberfläche hat.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer Schnittansicht eines erfindungsgemäßen Laminats,

Fig. 2 ist ein Ablaufschema, das die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines kupferkaschierten Laminats ausgeführten Schritte

te veranschaulicht,

Fig. 3 ist ein Ablaufschema, das die bei einem anderen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines kupferkaschierten Laminats zu befolgenden Schritte veranschaulicht,

Fig. 4 ist eine schematische Darstellung einer Schnittansicht eines erfindungsgemäßen Produkts,

Fig. 5 ist eine schematische Darstellung einer Schnittansicht eines weiteren erfindungsgemäßen Produkts und

Fig. 6 ist eine schematische Darstellung einer Schnittansicht eines weiteren erfindungsgemäßen Produkts.

Wie in Fig. 1 dargestellt, ist das erfindungsgemäße Produkt ein Laminat 10 aus einem Substrat 12 mit einer daran haftenden Kupferfolie 14. Die Folie 14, die aus einem aus der Dampfphase abgeschiedenen Film 15 und aus einer elektrolytisch abgeschiedenen Bindschicht 16 besteht, hat eine Oberfläche 17 von unregelmäßig knötchenähnlichem Aussehen, eingebettet in das Substrat 12. So ragen von der Schicht 16 Knoten oder Dendriten 20 vor und haben keulenähnliche Kopfteile 21, die wieder-eintretende Hohlräume zur mechanischen Verriegelung der Folie 14 mit dem Substrat 12 liefern.

Fig. 2 veranschaulicht die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Zunächst wird ein Aluminiumträgerblech, vorzugsweise einer Dicke von 25 bis 178  $\mu\text{m}$  (1 bis 7 mils), möglicherweise aber auch dünner oder viel dicker, mit einer geeigneten Substanz überzogen, die die Neigung hat, eine verhältnismäßig schwache Bindung mit Kupfer auszubilden. Solche Substanzen, als Trennmittel bekannt und hier so bezeichnet, sind Siliciumdioxid, Siliciumoxid oder Natron-Kalk-Fensterglas oder andere Materialien, die diesem Zweck in zu-

friedenstellender Weise dienen können. Ein Siliciumdioxid-Überzug kann durch Zerstäuben, chemische Dampfabscheidung oder Elektronenstrahlverdampfungstechniken, wie sie dem Fachmann bekannt sind, aufgebracht werden.

Ist das Aluminiumträgerblech einmal in geeigneter Weise überzogen, wird durch Zerstäuben oder ein anderes Dampfabscheidungsverfahren ein Kupferüberzug aufgebracht. Der abgeschiedene Überzug ist in geeigneter Weise ein ultradünner Film, kann aber auch viel dicker sein, z.B. bis zu 25  $\mu\text{m}$ . Der Vorteil der Dampfabscheidung ist der, daß ein kontinuierlicher und eigentlich nadellochfreier Überzug aus Kupfer selbst in solch dünnen Abschnitten entsteht.

Der nächste Verfahrensschritt ist die elektrolytische Behandlung der freien Oberfläche des Kupferüberzugs zur Verbesserung der Verbindbarkeit. Wie gut bekannt, kann eine stark erhöhte mechanische Verriegelung eines Kupferfilms oder einer Kupferfolie mit einem Glas-Epoxy-Substrat durch Verändern der Morphologie der Kupferoberfläche, die zu binden ist, erreicht werden. Eine hierfür gut bekannte Methode ist die in "Transactions of the Institute of Metal Finishing" (Band 48, S. 88, 1970) beschriebene. Danach wird eine Kupferoberfläche nach einer Ausführungsform in Bädern elektrolytisch behandelt, die allmählich geringere Konzentrationen an Kupfersulfat bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Bei einer weiteren Ausführungsform, die sich als für manche erfindungsgemäßen Anwendungen zufriedenstellend erwiesen hat, kann die Behandlung in einem einzigen Bad erfolgen. Die Behandlung der Oberfläche des Kupferfilms oder der Kupferfolie in aufeinanderfolgenden Bädern oder in einem einzigen Bad erhöht die letztlich zwischen Substrat und Kupferüberzug ausgebildeten Haftfestigkeiten ganz erheblich. Dies geschieht aufgrund der Bildung äußerst unregelmäßiger und dendritischer oder knotiger Strukturen auf der Oberfläche des Kupfers. Der Offenba-

rungsgehalt der letztgenannten Veröffentlichung und Teile von ihr, die sich mit der dendritischen Struktur und ihrer Herstellung und Verwendung befassen, werden durch diese Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen. Die durchschnittliche Korngröße der Kupferschicht nach der Anwendung dieser bekannten Technik wird, wie der Fachmann feststellen wird, erheblich größer als die in der aus der Dampfphase abgeschiedenen Schicht ausgebildete.

Nun kann die aufgerauhte Oberfläche der angefallenen Kupferfolie galvanisch mit Zink blitzüberzogen werden. Dies ist ein gut bekannter Schritt zur Herstellung einer Messing-Schutzschicht, die sich nach Wärmeanwendung während des folgenden Laminierschritts bildet.

Der Laminierschritt erfolgt in herkömmlicher Weise durch Pressen der behandelten Oberfläche der Folie gegen behandeltes Glas-Epoxy-vorimprägniertes Bahnmaterial. Dies geschieht bei ausreichend hohen Temperaturen, so daß das Epoxyharz in halbflüssigem Zustand vorliegt, was es in und um die unregelmäßigen Oberflächen der Kupferfolie fließen läßt und was nach dem Härten eine starke mechanische Verankerung bildet. Die sich ergebenden Abschälfestigkeiten bei Anwendung des Jacquet 90°-Standardabschältests betragen 1,432 kg/cm (8 lbs/in) oder mehr und führen so in einen sehr annehmbaren wirtschaftlichen Bereich.

Der letzte Schritt betrifft das Entfernen des Aluminiumträgers. Dies erfolgt durch mechanisches Abstreifen des Trägers vom Laminat. Das Trennmittel, ob Siliciumdioxid, Siliciumoxid oder ein anderes, bleibt am Träger, und die Metalloberfläche des Laminats ist folglich völlig frei davon. Das erhaltene Produkt ist ein solches mit einer Kupferkaschierung, die durchgehend, glatt und eigentlich nadellochfrei ist. Wie früher bemerkt, ist die freie Oberfläche der Kupferkaschierung von verhältnismäßig geringer durchschnittlicher Korn-

größe. Das erhaltene Produkt mit einer Kupferoberfläche so überlegener Eigenschaften ist tatsächlich ideal für die nachfolgende Herstellung von Schaltungsplatten.

Fig. 3 veranschaulicht eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem an die Stelle des Aluminiumträgers eine Preßpfanne aus rostfreiem Stahl tritt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren spiegelt sich hauptsächlich im letzten Schritt des Abziehens der Preßpfanne vom Laminat im Gegensatz zum mechanischen Abstreifen des Aluminiumträgers wieder. In jeder weiteren Hinsicht jedoch sind die Verfahren recht ähnlich, mit der Ausnahme, daß das Abstreifen zum Zeitpunkt des Laminierens anstelle zum Zeitpunkt des Abschlusses der Herstellung erfolgt, wobei die Preßpfanne wieder verwendet wird; und mit der weiteren Ausnahme, daß nach dem Entfernen des Laminats von der Preßpfanne die Laminatoberfläche einen abziehbaren metallischen oder physikalischen Polymer-Schutzfilm wegen seiner zerbrechlichen Natur erhalten kann. Letzterer Schritt ist der zweite gegebenenfalls vorzunehmende Schritt, der in Fig. 3 angegeben ist.

Die gewerbliche Verwertung der Erfindung kann erkennbar in verschiedener Weise erfolgen. Beispielsweise können es Hersteller angebracht finden, das Aluminiumträgerblech, überzogen mit einem geeigneten Trennmittel und mit oder ohne einen Kupferfilm oder einen schwereren, durch Abscheidung aus der Dampfphase aufgetragenen Überzug, auf den Markt zu bringen. In manchen Fällen könnte es vorteilhaft sein, ferner eine Kupferbindeschicht auf dem Kupferfilm oder -Überzug, wie oben beschrieben, elektrolytisch abzuscheiden. So sind drei erfindungsgemäße Zwischenprodukte in den Figuren 4, 5 und 6 veranschaulicht, die für die Herstellung von kupferkaschierten Laminaten für die letztliche Verwendung zur Herstellung von Schaltungsplatten brauchbar wären. Die Käufer könnten na-



türlich leicht mit diesen Zwischenprodukten bei der letzten Herstellung von kupferkaschierten gedruckten Schaltungen fortfahren.

Es folgen vier Beispiele, die das erfindungsgemäße Verfahren und die damit erzielten Ergebnisse veranschaulichen.

#### Beispiel 1

Auf einem zuvor mit Siliciumdioxid überzogenen Aluminiumträgerblech wurden eine Reihe durch Zerstäuben aufgebracht Kupferfilme von 5 µm Dicke hergestellt. Jeder Film wurde galvanisch überzogen, um eine Folie in einem Bad aus 220 g/l  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40 °C zu bilden. Untermäßigem Rühren wurden Galvanisierzeiten zwischen 30 s und 5 min bei Stromdichten im Bereich von 1 bis 4 A/6,45 cm<sup>2</sup> angewandt. Jede Folie wurde dann in einem zweiten Bad mit 80 g/l  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20 °C galvanisch überzogen. Unter schwachem Rühren wurde eine Stromdichte von 1 A/6,45 cm<sup>2</sup> und Galvanisierzeiten von 30 s bis 3 min angewandt. Nach dieser Behandlung wurde ein Blitzüberzug von Zink auf der freien Oberfläche des Kupfers aus einem Zinkchloridbad bei 3 A/6,45 cm<sup>2</sup> für 5 s galvanisch aufgebracht. Dann wurden die behandelten Kupferfolien auf eine Glas/Epoxy-Vorimprägnierplatte gebracht, die in gehärteter Form im Handel als FR4-Platte bekannt ist. Unter Anwendung üblicher Laminiertechnik und eines Drucks von etwa 4,14 bar (etwa 60 psi) unter Halten einer Temperatur von etwa 170 °C für 40 min wurde voll durchgehärtet. Nach dem Abkühlen und nach der Entnahme aus der Laminierpresse wurden die Aluminiumträger vom Laminat abgestreift, wobei das gewünschte Laminat zurückblieb. Die Abschälfestigkeiten lagen alle im Bereich von 1,79 bis 2,15 kg/cm (10 bis 12 lbs/in).

Beispiel 2

Bei einem weiteren Versuch wie dem des Beispiels 1 wurde nach der gleichen Arbeitsweise vorgegangen, mit der Ausnahme, daß die erste Galvanisierstufe entfiel. Die Abschälfestigkeiten der erhaltenen Lamine erwiesen sich jedoch als praktisch die gleichen wie die im Beispiel 1.

Beispiel 3

Bei einem weiteren Versuch mit dem erfindungsgemäßen neuen Konzept wurde nach der Arbeitsweise des Beispiels 1 vorgegangen, mit der Ausnahme, daß anstelle der Verwendung von Folien, wie beschrieben, verschiedene durch Zerstäuben aufgebraachte Kupferfilme von 5 µm Dicke auf einem Aluminiumträgerblech hergestellt wurden, das mit Natron-Kalk-Fensterglas anstelle mit Siliciumdioxid durch Zerstäuben überzogen worden war. Diese andere Trennmittelschicht, durch Zerstäubungstechnik gebildet, erwies sich als im wesentlichen ebenso wirkend wie die in den Versuchsansätzen der Beispiele 1 und 2 verwendeten Trennmittelschichten.

Beispiel 4

Eine Reihe von durch Zerstäuben aufgebraachten Kupferfolien von 5 und 10 µm Dicke wurde auf zuvor mit Siliciumdioxid überzogenen Preßpfannen aus rostfreiem Stahl hergestellt. Jede Folie wurde in einem Bad mit 220 g/l  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  mit 100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 40 °C galvanisch überzogen. Unter mäßigem Rühren wurden Galvanisierzeiten zwischen 30 s und 5 min bei Stromdichten im Bereich von 1 bis 4 A/6,45 cm<sup>2</sup> angewandt. Jede Folie wurde dann in einem zweiten Bad mit 80 g/l  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 100 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20 °C galvanisch überzogen. Unter leichtem Rühren wurde eine Stromdichte von 1 A/6,45 cm<sup>2</sup> und Galvanisierzeiten von 30 s bis 3 min angewandt. Nach dieser Behandlung erfolgte ein galvanisches Blitzüberziehen von Zink auf der freien Oberfläche der Kupferfolie aus einem

Zinkchloridbad bei  $3 \text{ A}/6,45 \text{ cm}^2$  für 5 s. Dann wurden die behandelten Folien bei dem in Beispiel 1 beschriebenen Laminierverfahren eingesetzt. Nach dem Kühlen und Entfernen der Laminierpresse wurden die Preßpfannen aus rostfreiem Stahl vom Laminat genommen, worauf das gewünschte Laminaterzeugnis zurückblieb. Die Abschälfestigkeiten lagen alle im Bereich von 1,79 bis 2,15 kg/cm (10 bis 12 lbs/in).

.19-

Leerseite

20.

FIG. 2

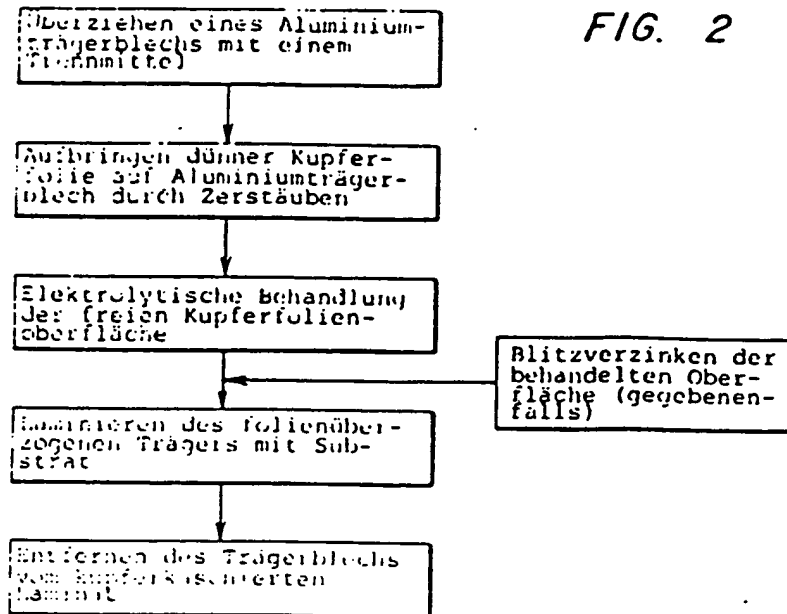
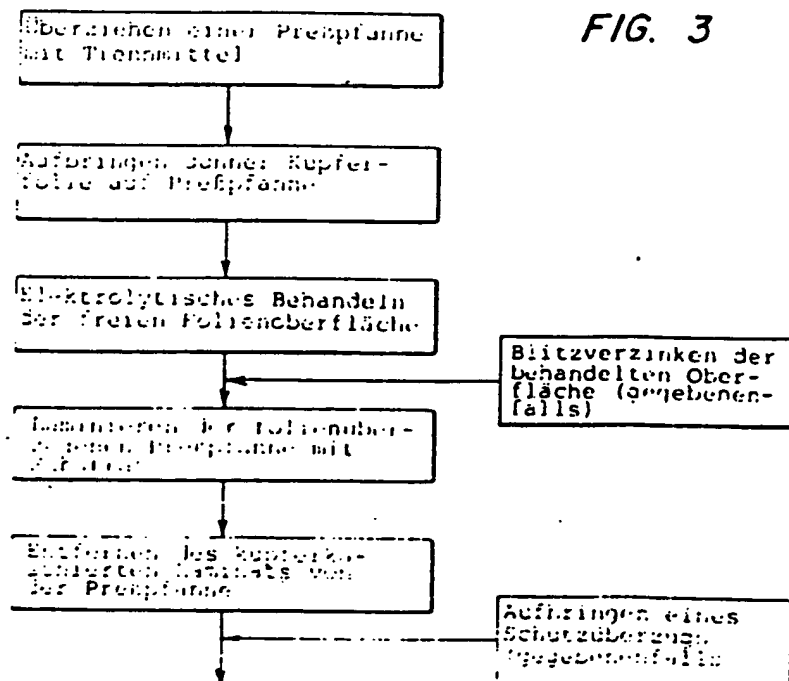


FIG. 3



3131688

Nummer

3131688

Int. Cl.<sup>3</sup>

B32B 17/04

Anmeldetag:

11. August 1981

Offenlegungstag:

6. Mai 1982

- 21 -

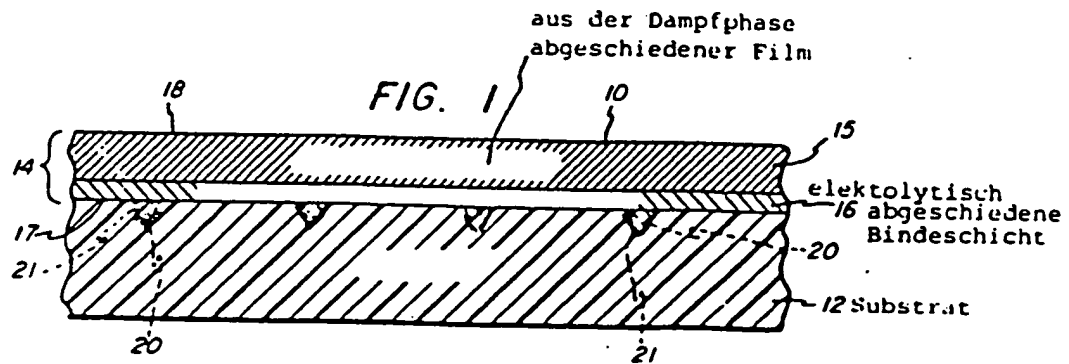


FIG. 4

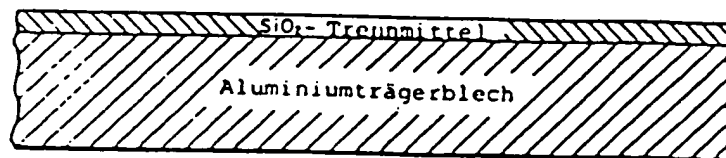
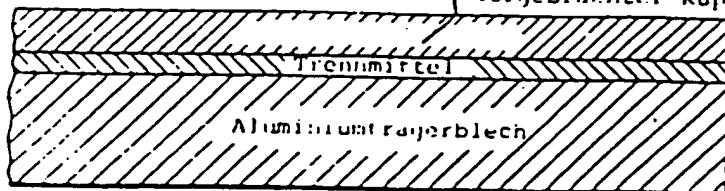


FIG. 5 durch Zerstäuben  
aufgebrachter Kupferfilm



galvanisch abgeschiedene  
Kupfer-Bindeschicht

FIG. 6

